



① Veröffentlichungsnummer: 0 514 769 A1

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG (12)

(21) Anmeldenummer: 92108145.1

2 Anmeldetag: 14.05.92

61) Int. Cl.5: **A01N** 43/76, A01N 25/04, //(A01N43/76,25:04,47:30,47:36)

3 Priorität: 18.05.91 DE 4116440

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.11.92 Patentblatt 92/48

 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI NL PT SE (71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT Postfach 80 03 20 W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

2 Erfinder: Frisch, Gerhard, Dr. Westerwaldstrasse 7 W-6393 Wehrheim/Ts.(DE) Erfinder: Maier, Thomas, Dr. Rauenthaler Weg 22 W-6000 Frankfurt am Main(DE)

(54) Neue Suspoemulsionen auf Basis Fenoxapropethyl.

Θ Die Erfindung betrifft lagerstabile wäßrige Suspoemulsionen, die Fenoxaprop-ethyl, einen Sulfonylharnstoff und/oder Phenylharnstoff, aromatisches Lösungsmittel und eine Tensid-Kombination aus ethoxyliertem Tristyrylphenol und ethoxyliertem Synthesealkohol, welche gegebenenfalls phosphatiert sind, enthalten, Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung im Pflanzenschutz.

Die Erfindung betrifft Suspoemulsionen auf Basis Fenoxaprop-ethyl. Suspoemulsionen (SE) verschiedener Arten sind beispielsweise beschrieben in EP-A-0117999, US-Patent 4824663, EP-A-0289356, EP-A-0261492, EP-A-0143099. Eine Übersicht über den neuesten Stand auf dem Gebiet der Suspoemulsionen findet sich einmal in Pestic. Sci. 1990, 29, 451 - 465 (Recent Development in Suspoemulsions, P. Mulqueen et al.) und zum anderen in Pestic. Sci. 1990, 29, 437 - 449 (Trends in the Formulation of Pesticides - An Overview, D. Seaman). Es ist weiterhin bekannt, daß eine Formulierung sehr stark abhängig ist von den in ihr enthaltenen Wirkstoffen. Der Einfluß der Wirkstoffe macht sich dann in der Art und der Zusammensetzung von Tensiden in diesen Mehrphasenformulierungen ganz entscheidend bemerkbar. Ebenso spielt dabei das entsprechende Lösungsmittel für die zu emulgierende Phase, in der ein oder mehrere Wirkstoffe gelöst sind, eine bedeutende Rolle.

Es kann daher nicht immer auf schon vorhandene, bekannte Systeme - wie z. B. oben zitiert - zurückgegriffen werden, um Suspoemulsionen von neuen Wirkstoffen wie z. B. Fenoxaprop-ethyl mit Vertretern aus der neuen Klasse der Sulfonylharnstoffe wie beispielsweise Amidosulfuron oder den schon bekannten Phenylharnstoffderivaten wie beispielsweise Isoproturon, herzustellen. So hat Fenoxaprop-ethyl keine allzu gute Löslichkeit in Phthalsäureestern (EP-A-0177999), dagegen eine sehr gute in aromatischen Lösungsmitteln wie Xylol, Ethylbenzol oder in Aromatengemischen wie z. B. die Lösungsmittel der ®Solvesso-Reihe von Esso. Allerdings ist Fenoxaprop-ethyl in solchen Lösungsmitteln mit Blockpolymeren (EP-A-0261492) oder "graft copolymeren" (EP-A-0289356 bzw. GB-Patent 2026341 A) in dispersionshaltigem Wasser nicht besonders stabil emulgierbar.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich mit Hilfe einer bestimmten Lösungsmittel- und Tensidkombination lagerstabile und anwendungstechnisch einwandfreie Suspoemulsionen von Fenoxapropethyl mit Herbiziden aus der Sulfonylharnstoff-Reihe, beispielsweise Amidosulfuron, oder aus der Phenylharnstoff-Reihe,beispielsweise Isoproturon herzustellen. Im Falle des Amidosulfuron wird darüber hinaus nahezu kein chemischer Abbau des Wirkstoffes beobachtet, obwohl dies aufgrund der chemischen Struktur erwartet werden könnte. Phenylharnstoff-Derivate, wie Isoproturon, sind in wäßrigen Dispersionen stabil. Diesen Suspoemulsionen können auch Safener zugesetzt werden. Dies gilt auch besonders für Fenoxaprop-ethyl, wenn es beispielsweise mit dem Safener Ethyl-1-(2,4-dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxylat (EP-A-0174562) kombiniert in der organischen Phase gelöst ist. Zwischen Safener und Fenoxaprop-ethyl finden im beschriebenen System keine Interaktionen statt, die negative Auswirkungen auf Stabilität und Wirkung des Systems haben.

Die Erfindung betrifft daher Suspoemulsionen, die Fenoxaprop-ethyl, mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Sulfonylharnstoff-Reihe und/oder aus der Phenylharnstoff-Reihe, ein aromatisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und eine Tensid-Kombination aus ethoxylierten Tristyrylphenol und ethoxyliertem sterisch modifizierten Synthesealkohol einer mittleren Kettenlänge von C₁₃, welche jeweils phosphatiert und mit Alkali oder Amin neutralisiert sein können, enthalten.

Fenoxaprop-ethyl kann als Stereoisomerengemisch (z. B. als Racemat) oder in Form des D(+)-Isomeren Fenoxaprop-P-ethyl eingesetzt werden.

Als Herbizide aus der Sulfonylharnstoff-Reihe kommen in Frage Pyrimidin- oder Triazinylaminocarbonyl-[benzol-, pyridin-, pyrazol-, thiophen- und (alkylsulfonyl)alkylamino-]-sulfamide. Bevorzugt als Substituenten am Pyrimidinring oder Triazinring sind Alkoxy, Alkyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Halogen oder Dimethylamino, wobei alle Substituenten unabhängig voneinander kombinierbar sind. Bevorzugte Substituenten im Benzol-, Pyridin-, Pyrazol-, Thiophen- oder (Alkylsulfonyl)alkylamino-Teil sind Alkyl, Alkoxy, Halogen, Nitro, Alkoxycarbonyl, Aminocarbonyl, Alkylaminocarbonyl, Dialkylaminocarbonyl, Alkoxyaminocarbonyl, Haloalkoxy, Haloalkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxyalkyl, (Alkansulfonyl)-alkylamino.

Geeignete Sulfonylharnstoffe sind beispielsweise

20

35

50

- 1) Phenyl- und Benzylsulfonylharnstoffe und verwandte Verbindungen, z.B.
- 1-(2-Chlorphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Chlorsulfuron),
- 1-(2-Ethoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-chlor-6-methoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Chlorimuron-ethyl),
- 1-(2-Methoxyphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Metsulfuron-methyl),
- 1-(2-Chlorethoxy-phenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Triasulfuron),
- 1-(2-Methoxycarbonyl-phenylsulfonyl)-3-(4,6-dimethyl-pyrimidin-2-yl)-harnstoff (Sulfometuron-methyl),
- 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-3-methylharnstoff (Tribenuron-methyl)
- 1-(2-Methoxycarbonylbenzylsulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff (Bensulfuron-methyl)
- 1-(2-Methoxycarbonylphenylsulfonyl)-3-(4,6-bis-(difluormethoxy)-pyrimidin-2-yl)-harnstoff (Primisulfuronmethyl),
- 3-(4-Ethyl-6-methoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)-

harnstoff (s. EP-A-79683),

5

10

20

25

30

35

40

45

50

3-(4-Ethoxy-6-ethyl-1,3,5-triazin-2-yl)-1-(2,3-dihydro-1,1-dioxo-2-methylbenzo[b]thiophen-7-sulfonyl)-harnstoff (s. EP-A-79683),

2) Thienylsulfonylharnstoffe, z.B.

- 1-(2-Methoxycarbonylthiophen-3-yl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-harnstoff (Thifensulfuron-methyl),
 - 3) Pyrazolylsulfonylharnstoffe, z.B.
 - 1-(4-Ethoxycarbonyl-1-methylpyrazol-5-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Pyrazosulfuron-methyl), Methyl-3-chlor-5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-ylcarbamoylsulfamoyl)-1-methylpyrazol-4-carboxylat (s. EP-A-282613),
 - 4) Sulfondiamid-Derivate, z.B.
 - 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(N-methyl-N-methylsulfonylaminosulfonyl)-harnstoff (Amidosulfuron) und Strukturanaloge (s. EP-A-0131258 und Z. Pfl. Krankh. Pfl. Schutz, Sonderheft XII, 489-497 (1990)), 5) Pyridylsulfonylharnstoffe, z.B.
- 1-(3-N,N-Dimethylaminocarbonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl)-harnstoff (Nicosulfuron),
 - 1-(3-Ethylsulfonylpyridin-2-yl-sulfonyl)-3-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-harnstoff (DPX-E 9636, s. Brighton Crop Prot. Conf. Weeds 1989, S. 23 ff.),
 - Pyridylsulfonylharnstoffe, wie sie in den deutschen Patentanmeldungen P 4000503.8 (HOE 90/F 006) und P 4030577.5 (HOE 90/F 293) beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel I oder deren Salze,

worin

E CH oder N, vorzugsweise CH,

R⁸ lod oder NR¹³R¹⁴,

Wasserstoff, Halogen, Cyano, (C₁-C₃₎-Alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Haloalkyl, (C₁-C₃)-Haloalkyl, (C₁-C₃)-Alkylmercapto, (C₁-C₃)-Alkoxy-(C₁-C₃)-alkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy-carbonyl, Monooder Di-(C₁-C₃)-alkyl-amino, (C₁-C₃)-Alkyl-sulfinyl oder -sulfonyl, SO₂-NR^aR^b oder CO-NR^aR^b, insbesondere H,

 R^a,R^b unabhängig voneinander Wasserstoff, (C_1-C_3) -Alkyl, (C_1-C_3) -Alkenyl, (C_1-C_3) -Alkinyl oder zusammen - $(CH_2)_4$ -, - $(CH_2)_5$ - oder $(CH_2)_2$ -O- $(CH_2)_2$ -,

R¹⁰ H oder CH₃,

 R^{11} Halogen, (C_1-C_2) -Alkyl, (C_1-C_2) -Alkoxy, (C_1-C_2) -Haloalkyl, vorzugsweise CF_3 , (C_1-C_2) -Haloalkyl, (C_1-C_2) -Haloalkyl, vorzugsweise CF_3 , (C_1-C_2) -Haloalkyl, $(C_1-C_$

 R^{12} (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Haloalkoxy, vorzugsweise OCHF₂, oder (C₁-C₂)-Alkoxy, und

R¹³ (C₁-C₄)-Alkyl und R¹⁴ (C₁-C₄)-Alkylsulfonyl oder R¹³ und R¹⁴ gemeinsam eine Kette der Formel -(CH₂)₃SO₂- oder -(CH₂)₄SO₂- bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(3-N-methylsulfonyl-N-methylaminopyridin-2-yl)-sulfonylharnstoff,

6) Alkoxyphenoxysulfonylharnstoffe, wie sie in EP-A-0342569 beschrieben sind, vorzugsweise solche der Formel II oder deren Salze,

$$\begin{pmatrix}
R_{16}
\end{pmatrix}_{n}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{16}
\end{pmatrix}_{n}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{17}
\end{pmatrix}_{n}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{19}
\end{pmatrix}_{n}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{19}
\end{pmatrix}_{n}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{19}
\end{pmatrix}_{n}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{17}
\end{pmatrix}_{n}$$

$$\begin{pmatrix}
R_{19}
\end{pmatrix}$$

10

15

20

25

30

55

worin Ε CH oder N, vorzugsweise CH, R^{15} Ethoxy, Propoxy oder Isopropoxy, R16 Wasserstoff, Halogen, Nitro, CF₃, CN, (C₁-C₄)-Alkyl, (C₁-C₄)-Alkoxy, (C₁-C₄)-Alkylmercapto oder (C₁-C₃)-Alkoxy-carbonyl, vorzugsweise in 6-Position am Phenylring, n 1, 2 oder 3, vorzugsweise 1, R^{17} Wasserstoff, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₃-C₄)-Alkenyl, R18.R19 unabhängig voneinander Halogen, (C₁-C₂)-Alkyl, (C₁-C₂)-Alkoxy, (C₁-C₂)-Haloalkyl, (C₁-C₂)-Haloalkoxy oder (C₁-C₂)-Alkoxy-(C₁-C₂)-alkyl, vorzugsweise OCH₃ oder CH₃, bedeuten, z.B. 3-(4,6-Dimethoxypyrimidin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)-sulfonylharnstoff,

und andere verwandte Sulfonylharnstoffderivate und Mischungen daraus. Bevorzugt sind Amidosulfuron und/oder Isoproturon.

Geeignete Phenylharnstoffderivate sind beispielsweise Isoproturon, Diuron, Chlortoluron, Monolinuron, Linuron, Neburon, Monuron, Fluometuron, Fenuron, Siduron, Terbuthuron, Chlorbromuron, Tetrafluoron.

Der Gehalt an Fenoxaprop-ethyl beträgt vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 10 Gew.-%.

Der Gehalt an Sulfonylharnstoffderivaten und/oder Phenylharnstoffderivaten, vorzugsweise Sulfondiamid-Derivaten bzw. Isoproturon beträgt im allgemeinen vorzugsweise 0,1 bis 60 Gew.-%, insbesondere 1 bis 45 Gew.-%, wobei insbesondere Amidosulfuron auch in etwas geringeren Mengen (vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 15 Gew.-%) eingesetzt wird.

Als bevorzugte Lösungsmittelkombination kommen aromatische Lösungsmittel, die von Benzol abgeleitet sind, wie Xylol, Mesitylen, Indan, Diisopropylbenzol und höhere Homologe sowie Lösungsmittel aus der ®Solvesso-Reihe von Esso oder ein Gemisch der genannten Lösungsmittel in Frage. Diesen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen wird vorzugsweise ein natürliches Öl tierischer oder pflanzlicher Herkunft zugesetzt, wobei das Verhältnis Öl zu Aromat 1:1 bis 1:100, vorzugsweise jedoch 1:4 bis 1:50 betragen kann. Der Zusatz von natürlichen Ölen bringt nicht nur eine Verbesserung der Scherstabilität des Systems, die essentiell für die Herstellung und Lagerung ist, sondern kann auch noch das Penetrationsverhalten steigern. Bevorzugt ist der Zusatz eines Pflanzenöls wie Rapsöl. Der Gesamtlösungsmittelanteil beträgt vorzugsweise 2 bis 70 Gew.-%, insbesondere 3 bis 50 Gew.-%.

Als erfindungsgemäße Tensidmischung kommt eine Kombination aus ethoxylierten Tristyrylphenolen und ethoxylierten, sterisch modifizierten Synthesealkohol einer mittleren Kettenlänge C₁₃ (Isotridecylalkohol) in Frage, die auch phosphatiert und mit Alkali oder Aminen neutralisiert sein können. Es werden 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-% der Tensidmischung zugesetzt. Der Ethoxylierungsgrad kann im Fall der Tristyrylphenolderivate zwischen 10 und 40, vorzugsweise jedoch zwischen 14 und 28 liegen. Bei dem Isotridecylalkohol kann der Ethoxylierungsgrad zwischen 2 und 20, vorzugsweise zwischen 4 und 14 liegen. Die Tristyrylphenolderivate werden beispielsweise unter den Handelsnamen ®Soprophor BSU, ®Soprophor 3D33, ®Soprophor FL, ®Soprophor CY/8, ®Soprophor S/25, ®Soprophor FL/60, ®Soprophor FLK (Rhone Poulenc), Hoe S 3474, Hoe S 3475, Hoe S 3775 vertrieben; die Isotridecylalkoholderivate der ®Genapol X-Reihe (Hoechst). Das Verhältnis von ethoxylierten Tristyrylphenol- zu ethoxylierten Isotridecylalkoholderivaten beträgt 25:1 bis 1: 35, vorzugsweise jedoch 4:1 bis 1:8.

Formulierungen, die nur Tristyrylphenolderivate enthalten, also nicht die erfindungsgemäße Tensidmischung, sind im vorliegenden Fall nicht scherstabil und neigen sehr stark zu Agglomeration (siehe Beispiele).

Ein weiterer nicht zu erwartender Vorteil ist darin zu sehen, daß mittels dieser Tensidkombination eine deutliche Verbesserung der biologischen Wirkung einhergeht. Versuche haben gezeigt (Tab. II), daß beispielsweise im Falle der Kombination Isoproturon:Fenoxaprop-ethyl, Formulierungen mit obiger Tensid-

mischung deutlich besser waren als vergleichbare Tankmixturen mit den handelsüblichen Einzelformulierungen bzw. wenn beispielsweise ethoxylierter Isotridecylalkohol gegen ähnliche Netzmittel wie ®Genapol LRO ausgetauscht wurde.

Die erfindungsgemäßen Zubereitungen können als zusätzliches Tensid, das die Dispergiereigenschaften der fest suspendierten Partikel zu verbessern hilft, aber nicht essentiell ist, ein Dodecyl- oder Tridecylbenzolsulfonat in einem Anteil von 0,01 - 12 Gew.-% enthalten. So kann beispielsweise ®Maranil (Dodecylbenzolsulfonat-Na-Salz) von Henkel als Paste oder Pulver eingesetzt werden.

Als zusätzliche Tenside kommen weiterhin diejenigen Polyacrylsäurederivate in Frage, wie sie beispielsweise unter den Handelsnamen ®Sokalan CP10 (BASF), der ®Geropon-Reihe (HB, DA, DG) (Rhone Poulenc) bzw. ®Dispersant-Reihe (Rhone Poulenc) oder der ®Degapas-Reihe (Degussa) zu erhalten sind.

Bei ®Sokalan CP10 handelt es sich um ein modifiziertes Na-Polyacrylat mit niedriger molarer Masse, das nach einem speziellen Polymerisationsverfahren hergestellt wird (BASF Techn. Info TI/P 3039 d von 1988.)

Bei den ®Geropon-Typen HB, DA und DG bzw. ®Dispersant HB und FB handelt es sich gemäß Rhone-Poulenc-Datenblatt von 1979 bzw. 1989 um Alkalipolyacrylate, die sowohl in flüssiger wie fester Form angeboten werden.

Auch bei der ®Degapas-Reihe handelt es sich um Alkali- bzw. Ammoniumsalze von Polyacrylsäurederivaten.

Weiterhin können noch zusätzlich bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% handelsüblicher Hilfsmittel zugesetzt werden, wie Netzmittel, Dispergiermittel, Entschäumer, Verdicker, Konservierungsmittel und Frostschutzmittel.

Als zusätzliche Netz- und Dispergiermittel kommen beispielsweise Tributylphenolpolyglykolether, wie die ®Sapogenat T-Marken (Hoechst) oder Nonylphenolpolyglykolether, wie die ®Arkopal N-Marken (Hoechst) in Frage.

Geeignete Entschäumer sind beispielsweise solche auf Siliconbasis wie aus der ®Silcolapse-Reihe (Rhone Poulenc), SE 39 oder Antischaummittel SH (Wacker).

Verdickungsmittel können anorganischer oder organischer Natur sein; sie können auch kombiniert werden. Geeignet sind z. B. solche auf Aluminium-, Xanthan-, Methylcellulose-, Polysaccharid-, Erdalkalisilikat-, Gelatine- und Polyvinylalkohol-Basis, wie beispielsweise ®Bentone EW, ®Veegum, ®Rhodopol 23 oder ®Kelzan S. Wenn nötig, finden Konservierungsmittel, beispielsweise auf Formaldehyd-, Benzoesäure- und Triphenylzinn-Basis Verwendung, wie z.B. ®Kobate C.

Weiterhin können auch Frostschutzmittel, wie Harnstoff, Salze, Polyole (z. B. Glykol, Propylenglykol oder Glycerin) oder Zucker zugesetzt werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzenwuchs, der dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine erfindungsgemäße Zubereitung auf Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert.

Bei der Herstellung von den erfindungsgemäßen Suspoemulsionen geht man zweckmäßigerweise von den Einzeldispersionen der dispergierten Wirkstoffe aus wie beispielsweise im Falle der Phenylharnstoffderivate wie z. B. Linuron, Isoproturon, Diuron und Chlortoluron bzw. Gemische derselben verwendet werden. Die Wirkstoffe werden als Fertigformulierungen mit den üblichen Formulierungshilfsmitteln wie sie z. B. in EP-A-0022925, EP-A-0110174 und der deutschen Patentanmeldung P 3538247.3 beschrieben sind, eingesetzt. Ein inniges Vermischen der Suspoemulsion kann beispielsweise durch Naßvermahlung erfolgen.

Ebenso geht man auch im Falle der Sulfonylharnstoffderivate wie z. B. Amidosulfuron von den wäßrigen Dispersionen aus, wie in der deutschen Patentanmeldung P........... (HOE 91/F 151) vorgeschlagen worden ist. Die Zusammenführung der wäßrigen Dispersionsphase mit der organischen Wirkstofflösungsphase kann beispielsweise gemäß EP-A-0130370 erfolgen.

Das Gewichtsverhältnis wäßriger zu organischer Phase kann 1:1,5 bis 50:1 betragen, vorzugsweise jedoch 1:1 bis 35:1.

In den nachfolgenden Tabellen I a und I b sind Beispiele für die erfindungsgemäßen neuen Suspoemulsionen aufgelistet, ohne daß die Erfindung darauf beschränkt wäre.

TABELLE 1a

| 13 | 77,72 | 1,77 | 0,93 | 1 | 2,0 | • | 17,58 | zerstört nach 2 x Scheren | |
|----------|--------------------------|------------------------|-----------------------|---------------------------|---------------------------|--------|---------------|---------------------------------|--------------------|
| 12 | 27,77 | 1,77 | 6,93 | , | 2,0 | 2,0 | 15,58 | zerstört nach 4 x Scheren | |
| F | 61,2 | 2,25 | 1,28 | 4,0 | | 2,0 | 23,0 | 3,0 | |
| 10 | 61,2 | 2,25 | 1,28 | 2,0 | 3,0 | 3,0 | 24,27 | | |
| 6 | 61,2 | 2,25 | 1,28 | 10,0 | 2,5 | 2,5 | 12,5 | | |
| 60 | 61,2 | 2,25 | 1,28 | 7,5 | 2,5 | 2,5 | 15,0 | | |
| 7 | 61,2 | 2,25 | 1,28 | 5,0 | 2,5 | 2,5 | 17,5 | | |
| 9 | 61,2 | 2,25 | 1,28 | 2,5 | 2,5 | 2,5 | 20,0 | | |
| 2 | 61,2 | 2,25 | 1,28 | 2,0 | 3,0 | 11,0 | 19,27 | | |
| 4 | 61,2 | 2,25 | 1,28 | 1,2 | 6,0 | 0'9 | 22,07 | | |
| ю | 61,2 | 2,25 | 1,28 | 1,27 | 3,0 | 3,0 | 28,0 | | |
| 2 | 48,0 | 1,8 | 1,02 | 6'0 | 4,0 | 4,0 | 40,28 | | |
| - | 81,0 | 3,0 | 1,7 | 2'0 | 2,0 | 2,0 | 9,8 | | |
| Beispiel | Isoproturon (500 g/I) | Fenoxaprop- P-ethyl | Safener ¹⁾ | [®] Genapol X060 | [®] Soprophor FL | Rapsöl | ®Solvesso 150 | Hoe S 3475 | Wasser ad 100 % |

EP 0 514 769 A1

(Forts.)

0,13

0,13

0,13

0,13

0,13

0,127

0,127

0,127

0,127

0,127

®Silcalaspe 5020

0,13

0,13

0,13

0,13

0,13

0,13

0,13

0,127

0,127

SE 39

0,13

0,13

0,13

0,13

0,13

0,13

0,13

0,13

0,127

0,127

က

[®]Darvan Nr.

0,5

0,25

0,25

0,5

0,25

0,5

0,5

0,5

0,5

0,25

Maranil A

25,5 0, 4,0 1,7 4,0 3,5 8,0 3,7 23 5 25,5 1,5 2,0 4,5 3,5 8,0 3,7 4,0 22 10 22,0 ر ت 0, 4,0 4,0 3,2 7,0 ω, 1 7 22,0 ω, 2,0 3,2 7,0 4,0 6,0 3,1 20 15 6,92 3,06 22,0 4,0 6, ٠, 0, 4,0 5 20 9 22,02 3,06 6,92 4,0 4,0 1,3 0, 3,6 $\frac{\omega}{\omega}$ Ш TABELL 25 33,43 1,02 5,0 د, 7,3 5,0 3,4 17 32,94 30 3,23 7,06 1,27 ó, 5,0 5,0 16 32,87 3,26 1,27 5,0 5,0 2,0 5 35 32,87 7,13 1,27 3,26 5,0 5,0 1,0 4 40 [®]Soprophor BSU ^oSokalan CP10 Soprophor FL [®]Solvesso 150 Amidosulfuron Fenoxaprop-P-Hoe S 3474 Safener¹⁾ Glycerin Rapsöl ethyl Beispiel 45

50

55

| 5 | |
|---|--|
| J | |

| | | | | | | | | | | Wasser ad 100 % |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------------|
| 0,013 | 0,013 | 0,013 | 0,015 | 0,013 | 0,013 | 0,013 | 0,013 | 0,013 | 0,013 | ®Kobate C |
| 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,03 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | 0,025 | ®Rhodopol 23 |

1) Ethyl-1-(2,4-dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-(1H)-1,2,4-triazol-3-carboxylat

Darvan Nr. 3 ist das Natriumsalz einer polymeren Benzoylalkylsulfonsäure

TABELLE II

Biologische Vergleichsversuche

| | Herbizide Wirkung gegen Flughafer | |
|---|-----------------------------------|----------------------------------|
| Tankmix Fenoxaprop-P-ethyl + Isoproturon 500 g/l | (0,5 + 1 l/ha) | Standard |
| Beispiel 7 | (1,25 l/ha) | + (besser als Standard) |
| Beispiel 9 | (1,25 l/ha) | ++ (deutlich besser als Standard |

55 Patentansprüche

1. Suspoemulsion, enthaltend Fenoxaprop-ethyl, mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Sulfonylharnstoff-Reihe und/oder Phenylharnstoff-Reihe, ein aromatisches Lösungsmittel oder Lösungs-

mittelgemisch und eine Tensid-Kombination aus ethoxyliertem Tristyrylphenol und ethoxyliertem sterisch modifiziertem Synthesealkohol einer mittleren Kettenlänge von C₁₃, welche jeweils phosphatiert und mit Alkali oder Amin neutralisiert sein können.

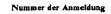
- Zubereitung gemäß Anspruch 1, enthaltend 0,1 bis 20 Gew.-% Fenoxaprop-ethyl als Stereoisomerengemisch oder als D(+)-lsomer und 0,1 bis 60 Gew.-% mindestens eines herbiziden Wirkstoffs aus der Sulfonylharnstoff-Reihe und/oder Phenylharnstoff-Reihe, 2 bis 70 Gew.-% eines aromatischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelsgemisches und 0,1 bis 30 Gew.-% der im Anspruch 1 definierten Tensid-Kombination.
 - 3. Zubereitung gemäß Anspruch 1 oder 2, welche ein Lösungsmittelgemisch aus einem aromatischen Lösungsmittel und einem natürlichen Öl tierischer oder pflanzlicher Herkunft enthält.
- 4. Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, zusätzlich enthaltend ein weiteres Tensid und/oder übliche Hilfsmittel aus der Reihe der Netzmittel, Dispergiermittel, Entschäumer, Verdicker, Konservierungsmittel und Frostschutzmittel.
 - 5. Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, enthaltend Amidosulfuron und/oder Isoproturon.
- 20 6. Verfahren zur Herstellung einer Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Dispersionen der einzelnen Wirkstoffe zusammengibt und mit den weiteren Bestandteilen der Zubereitung mechanisch vermischt bzw. homogensiert.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES

10

25

- 1. Verfahren zur Herstellung einer Suspoemulsion, enthaltend Fenoxaprop-ethyl, mindestens einen herbiziden Wirkstoff aus der Sulfonylharnstoff-Reihe und/oder Phenylharnstoff-Reihe, ein aromatisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und eine Tensid-Kombination aus ethoxyliertem Tristyrylphenol und ethoxyliertem sterisch modifiziertem Synthesealkohol einer mittleren Kettenlänge von C₁₃, welche jeweils phosphatiert und mit Alkali oder Amin neutralisiert sein können, dadurch gekennzeichnet, daß man Dispersionen der einzelnen Wirkstoffe zusammengibt und mit den weiteren Bestandteilen der Zubereitung mechanisch vermischt bzw. homogenisiert.
- Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zubereitung herstellt, welche 0,1 bis 20 Gew.-% Fenoxaprop-ethyl als Stereoisomerengemisch oder als D(+)-Isomer und 0,1 bis 60 Gew.-% mindestens eines herbiziden Wirkstoffs aus der Sulfonylharnstoff-Reihe und/oder Phenylharnstoff-Reihe, 2 bis 70 Gew.-% eines aromatischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelsgemisches und 0,1 bis 30 Gew.-% der im Anspruch 1 definierten Tensid-Kombination enthält.
- 40 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zubereitung herstellt, welche ein Lösungsmittelgemisch aus einem aromatischen Lösungsmittel und einem natürlichen Öl tierischer oder pflanzlicher Herkunft enthält.
- 4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zubereitung herstellt, welche zusätzlich ein weiteres Tensid und/oder übliche Hilfsmittel aus der Reihe der Netzmittel, Dispergiermittel, Entschäumer, Verdicker, Konservierungsmittel und Frostschutzmittel enthält.
- 5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zubereitung herstellt, welche Amidosulfuron und/oder Isoproturon enthält.
 - 6. Verwendung einer gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Zubereitung zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchs.
- 7. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 auf Pflanzen, Pflanzensamen oder die Anbaufläche appliziert.





EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

ΕP 92 10 8145

| | EINSCHLÄGIG | SE DOKUMENTE | | |
|-----------|---|---|----------------------|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokum der maßgebli | ents mit Angabe, soweit erforderlich, chen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5) |
| D,A | EP-A-0 117 999 (HOECHS | T AKTIENGESELLSCHAFT) | | A01N43/76 A01N25/04 |
| ` | DE-A-3 624 910 (HOECHS | T AG) | | //(AD1N43/76, 25:04, 47:30, |
|),A | EP-A-0 261 492 (HOECHS | T AKTIENGESELLSCHAFT) | | 47: 36) |
| | EP-A-0 330 904 (HOECHS | T AKTIENGESELLSCHAFT) | | |
| | EP-A-0 400 585 (HOECHS | | | |
| | WO-A-9 106 215 (HOECHS | | | |
| | GB-A-2 095 112 (RHONE-I | POULENC AGROCHIMIE) | | |
| | - | | | |
| | | | | |
| | | | | RECHERCHIERTE |
| | | | | SACHGEBIETE (Int. Cl.5 |
| | | | | A01N |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| Der vo | orliegende Recherchenbericht wur | de für alle Patentansprüche erstellt | | |
| | Recherchemort | Abschlußdatum der Recherche | | Prüfer |
| | DEN HAAG | 27 AUGUST 1992 | 20010 | VAN T.M. |

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

- X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
 Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Verbiffentlichung derselben Kategorie
 A: technologischer Hintergrund
 O: nichtschriftliche Offenbarung
 P: Zwischenliteratur

- T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument

- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument